

0 083 017 A2

1



Publication Number: 0 083 017  
A 2

## European Patent Application

Application Number: 82111534.2

Int Cl.: B 32 B 17/10  
C 03 C 27/12  
C 09 J 3/16  
C 08 G 18/48

Application Date: 12/13/82

Priority: 12/24/81 DE 3151375

Applicant: Bayer AG  
Department for  
Patents, Brands and Licenses  
5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

Publication Date of the Application:  
07/06/83 Patent Gazette 83/27

Inventor: Wegner, Christian, Dr.  
Roggendorfstrasse 65  
D-5000 Köln 80 (DE)

Named Contract Countries:  
BE DE FR GB IT

Laminated compound window glass sheets with an intermediate layer of polyurethane

The invention is concerned with a laminated compound window glass sheet that consists of at least two glass and/or plastic sheets that are connected to each other by means of an intermediate layer consisting of a self curing, tin catalyzed two component polyurethane resin that can be poured, and that is made on the base of at least tri-functional polyoxy alkylene polyether and (cyclo)aliphatic di-isocyanates.

Bayer Aktiengesellschaft

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
OER/bc/c

Department for  
Patents, Brands and Licenses

Laminated compound window glass sheets with an intermediate layer of polyurethane

The invention is concerned with a laminated compound window glass sheet that consists of at least two glass and/or plastic sheets that are connected to each other by means of an intermediate layer consisting of a self curing, tin catalyzed two component polyurethane resin that can be poured, and that is made on the base of at least tri-functional polyoxy alkylene polyether and (cyclo)aliphatic di-isocyanates.

A suitable process for the construction of laminated compound window glass sheets, specifically burglary inhibiting and sound insulating window glass sheets consists of pouring a mass between two sheets of glass that will be cured subsequently, and if so required, by means of thermal influences. Very suitable for this purpose are polyurethane systems that are structured from light resistant di- and polyisocyanates and clear, colorless OH- and/or NH- components.

The following points are important for the practical application of such systems:

- low viscous, non crystallizing starting components,
- curing at temperatures of up to max. 50° C, preferably at room temperature
- finalization of the curing process within a time period as short as possible, preferred in less than 12 hours,
- good mechanical characteristics of the cured intermediate layer across a wide temperature range such as, for example, good laminating adherence, elasticity and resistance against applied mechanical loads such as, for example, heavy impacts against the glass sheets,
- simple construction of the mixture to be poured, which means, the pouring mixture should consist of as few as possible components, besides the catalyst, and preferably it should consist of two single components only,
- a small as possible amount of the expensive isocyanate components in the mixture.

Laminated compound window glass sheets that consist of polyurethane systems that can be poured are already described, however, so far they did not penetrate the practical world to any large extent. This is because of the fact that these systems do not meet the requirements in all points.

The state of the art of this technology is reflected by the DE - A 3 032 211, and by the US - PD 4 131 605 and also by the 4 131 606. The polyurethane compositions that are described in the DE - A 3 032 211 are characterized by the fact that the relation of the NCO to the OH groups is 0.2 to 0.6. Because of this fact, it is possible to construct low

Le A 21 504

viscous pouring mixtures that consist of two single components only and require very little utilization of isocyanate. However, after they are cured, such intermediate layers possess poor mechanical values concerning the tearing and impact resistance, as well as concerning their elasticity. This is because of the reality that their characterization number ranges only between 0.2 and 0.6. This is based on the fact that one deals with somewhat more viscous elastic substances with gel like characteristics than with a fully cross-linked polyurethane once the system is fully cured. Because of this, the mixtures are, correctly, not called polyurethanes, but "polyurethane containing polyols".

Fully cross-linked polyurethanes are described in the US - PD 4 131 605. The intermediate layers that are described there possess generally good mechanical characteristics, and they also possess an adequate processing viscosity. However, beside the catalyst, the mixture consists of three single components, which are the di-isocyanate itself, and a cross-linking molecule that possesses at least three OH - groups, and it also consists of a linear, non cross-linked and non branched polyether diol that is produced by means of polymerization from a tetra hydrofuran. Of further disadvantage herewith is the relatively large amounts of di-isocyanates that are required, and that are in the range of 25 to 30 weight percentages, and also the long curing time is of disadvantage herewith. For example, it takes about 14 days at room temperature until the material is fully cured.

The US patent document lays open a mixture that consists of only two single components, which are carpo lactontriols and cyclo aliphatic di-isocyanats. However, beside of the high viscosity of the polycarpo lactontriols, herewith too, the high amounts of isocyanats that partially range at amounts of more than 30 %, are of disadvantage.

Besides this, high cross-linking densities are achieved with the utilization of the polycarpo lactontriols that are described in the US - PD 4 131 606. Because of this fact, any of the elasticity and softness that are required for the intermediate layer will not be achieved. This is the reason that the utilization of polycarpo lactondriols is recommended, which, in turn leads to the fact that three single components have to be utilized, and in addition, the isocyanate content that is required for these cases is still in the range of 30 weight %. Of additional disadvantage with this system is also the long, which means two weeks duration curing time, as well as the crystallization and low temperature-curing tendency of such systems.

In a patent application P 3 135 672 that is not published yet, systems have been recommended for the production of laminated compound window glass sheets that consist of cyclo aliphatic di-isocyanates and a mixture of a di- and a tri-functional polyether. Said mixtures stand out because of their very low processing viscosity. However, they have the disadvantage that they consist of three separate single components. Of further disadvantage with such systems is that they, for the case that intermediate layers of a Shore - A hardness of > 30 should be obtained at room temperature within a few hours, tend to get cloudy streaks which are based on the required high catalyst concentration and the low starting viscosity.

Because of these facts it would be a technical advance if it would be possible to discover a polyurethane system that would combine the following listed advantages:

Le A 21 504

- consisting of only two single components,
- the amount of di-isocyanate that is required for a total cross-linking process should be  $< 20$ , preferably  $< 15$  weight %,
- low processing viscosity,
- obtainable Shore – A hardness  $\leq 60$  while it, at the same time, possesses good mechanical characteristics across a large temperature range,
- fast, free of streaks and cloudy lines, curing ability at room temperature within a few hours only.

It was discovered that all requirements that are desired with an intermediate layer that consists of polyurethane and that can be poured can be obtained for the case that mixtures will be utilized that consist of a (cyclo)aliphatic di-isocyanate and of a polyester that is constructed of mainly oxypropylene units that possess at least three OH – groups of a molecular weight that ranges between 2,000 and 14,000.

The subject of the presented invention are thus laminated compound window glass sheets that consists of at least two glass and/or plastic sheets together with a polyurethane intermediate layer that can be poured and that cures at room temperature, and with which the entire system is characterized in such a way that the polyurethane intermediate layer is a reaction product of

- a) an aliphatic or cyclo-aliphatic di-isocyanate, and
- b) a polyoxyalkylene ether that is mainly constructed of oxypropylene units and that possesses a molecular weight that ranges between 2,000 and 14,000, and that has 3 through 8 hydroxyl groups/molecules that also can contain up to 30 weight % of oxyethylene units, and with which the NCO/OH relation is 0.8 to 1.3, and with which tin compounds are used as catalysts.

The utilization of polyurethane creating mixtures for the production of the compound window glass sheets are produced according to the invention can be conducted following the one – shot method by means of mixing the single components with each other that is consequently followed by the pouring process and the subsequent curing process. It is also possible to add to the (cyclo)aliphatic di-isocyanate a) undershot amounts of the polyether b) to convert it into an NCO groups containing polymer and subsequently add it to the polyether.

Preferably utilized as (cyclo)aliphatic di-isocyanate are isophorone di-isocyanate (IPDI), hexamethylene di-isocyanate, tri-methyl hexamethylene di-isocyanate, the dicyclo hexyl methane di-isocyanates as 4, 4' – and/or 2, 2' – isomers or their isomeric mixtures, respectively conformer mixtures (stereo isomeric mixtures, specifically preferred are the isophorone di-isocyanate and the hexamethylene di-isocyanate. Furthermore, also useable are the mono through tetra –  $C_1 - C_4$  – alkyl derivats of the di-cyclo hexylmethane di-isocyanate, for example, the 3, 3'-di-methyl-di-cyclohexyl methane-4,4'-di-isocyanate, furthermore, the lysine – alkylester – di-isocyanate, 3 (4), 8 (9)-

diisocyanato mehtyl-tri-cyclo / 5,2,1,0<sup>2,6</sup> / -decane and 1-isocyanato-2-isocyanato mehtyl-3,3,5 (and/or 3,5,50-tri-methyl cyclopentane).

It is also possible to utilize aliphatic tri-isocyanates in smaller amounts (up to 10 mol %), for example, the bi-uret tri-isocyanate, or tri-isocyanates such as 1, 8-di-isocyanato-4-isocyanato methyl-octane. However, this execution version is less preferred.

The polyester b) are polyoxy alkylene polyether (propylene-oxide-polyether) with a molecular weight range of 2.000 to 14.000, preferably with a molecular weight range of 3.000 to 14.000, with 3 to 8 OH - groups per molecule. Examples for the component b) are polyether of the mentioned molecular weight range that have been started on tri-methylol propane, glycerin, pentaerythrit, sorbit, or sugars, or on di-amines, and with which propylene oxide is preferably used as being the alkylene oxides, and with which, if so required, up to 30 weight % of ethylene oxide will be utilized. Utilized with the oxypropylene polyethers b) are such with which, in statistical or segmented manner, up to 30 %, preferably up to 15 % of the oxypropylene units  $\left( \begin{array}{c} -CH_2 - CH - O - units \\ | \\ CH_3 \end{array} \right)$  are replaced by means of  $(-CH_2 \cdot CH_2 \cdot O - units)$ .

The hardness of the casting systems can be adjusted in an easy manner, among other, by means of selecting the molecular weight range of the polyether b). For example, preferred with molecular weights in the range of 2.000 to 6.000 are tri-functional ethers b). Polyethers with functionalities that range clearly above 3 are preferably utilized in a molecular weight range of 6.000 to 14.000.

The NCO/OH - relation a) : b) is about 0.8 ; 1 to 1.3 : 1, preferably 0.9 : 1 to 1.2 : 1.

The required amount of di-isocyanate a) that is needed for a total cross-linking of the preferably utilized, higher molecular, and at least tri-functional polyethers (molecular weight  $\geq 3.000$ , functionalities  $\geq 3$ ), ranges below 20 weight %, for most cases it is even below 15 weight %.

Utilized as catalyst will be tin organic catalysts such as tin-II-dialkanoates, such as, for example, tin-II-diacetate, or tin-II-octoate, and/or diakyl-tin-II-dilaurate. These catalysts shall be dispensed in such doses that a dripping time of at least one hour is possible at temperatures between 25 through 50° C, for the case that one applies the pot casting system, with which the sheets will be manually cast from a predetermined amount of the mixture. One uses about 0.05 to 2.5 weight %, preferably 0.05 to 1 weight % of tin organic catalysts. Herewith, it is preferred for hand casting systems to utilize the less activated systems with 0.005 to 0.25 weight % of tin organic catalysts, while one uses faster reacting, higher catalyzed systems with, if so required, a much shorter dripping time for machine casting systems that are equipped with an automated dose dispensing system for the separate single components. Herewith, about 0.01 to 1.0 weight % of tin organic catalysts are utilized. A specifically preferred catalyst is tin-II-octoate.

The Shore - A hardness of the intermediate polyurethane layers are in the range of 5 to 60, preferably in the range of 10 to 45, with which, in general, polyesters that possess a higher molecular weight result in softer intermediate layers than is the case with those of a lower molecular weight.

Preferred transparent materials for the construction of the compound glass sheets are silicate glasses and glass like plastic materials, and glass sheets that are made of polycarbonate and polymethacrylics are specifically preferred.

Glass or artificial glass sheets can be utilized in any preferred amount, as well as in any chosen shape and any desired combination. Combinations that consist of glass/glass, of glass/polycarbonate, polycarbonate/polymethacrylics and polycarbonate/polycarbonate are possible. It is also possible to produce laminated compound window glass sheets that consist of three or more transparent layers, and if so desired, said layers can consist of different materials.

Even though such compound sheets are preferred among the compound window glass sheets that are made according to the invention, that possess intermediate layers that combine all advantageous characteristics, which means, good mechanical characteristics in combination with a low content of iso-cyanates in a mixture that consists of only two single components, it is still possible in the content of the presented invention to include additional substances, beside the catalysts, into said systems. Because of this fact, it is possible, for example, to utilize mixtures of polyethers that possess a functionality of 3 through 8 in a molecular weight range of 2000 to 14000. It is also possible to add further low and/or high molecular substances that possess at least two OH- or NH groups, such as, for example, polyethers, polyesters, polycarbonates, UV and IR absorbers, phenolic anti oxidants, light protection agents, stabilizers, as well as also soluble colored dyes, respectively, pigments, which, preferably happens as a mixed in additive to the component b) (in non important amounts).

The following examples, however, present only preferred execution examples without, on the other hand, limiting the invention herewith.

#### Execution examples

##### Example 1

Disposed in a dosed manner and in between two silicate glass sheets that are sealed at three sides are, with the support of a two component dose dispensing machine, 111 parts of isophoron di-isocyanate, and 1000 parts of a propylene oxide polyether that possesses a molecular weight of 3000, and that has been started on tri-methylol propane, and with which said mixture also contains 0.3 % of tin-II-octate. After being allowed to rest for one hour at room temperature, the casting mass was cured into a clear, colorless intermediate layer.

Identification number:	100
Shore-A hardness:	38
Di-isocyanate content:	10.0 weight %
<u>Le A 21 504</u>	

The identical intermediate layer can also be obtained by means of the pre-polymer method. Herewith, there will be 45 parts of isophoron di-isocyanate initially mixed with 45 parts of the polyether, and said initial mixture will be converted subsequently into an NCO group containing pre-polymer. One part of said pre-polymer will subsequently be cast into an intermediate layer together with four parts of the polyether. Following the casting process, the mixture will be allowed to cure.

#### Example 2

One proceeds the same way as it has been stated for example 1. However, instead of 111 parts one utilizes 128 parts of the isophoron di-isocyanate.

Identification number:	115
Shore-A hardness:	41
Di-isocyanate content:	11.3 weight %

#### Example 3

Following the method that has been stated in example 1, a mixture consisting of 111 parts isophoron di-isocyanate and 2000 parts of a polyoxyal alkylene polyether that possesses a molecular weight of 6000 will be cast in between the sheets. Herewith, said polyoxyal alkylene polyether has been started on tri-methylol propane and it consists of 82 % oxypropylene units, and of 18 % oxyethylene units. The substance will be catalyzed with 0.2 % tin-II-octate. The mixture cures within 2 hours at room temperature.

Identification number:	100
Shore-A hardness:	11
Di-isocyanate content:	6.1 %

#### Example 4

Following the method that has been stated in example 1, a mixture consisting of 55 parts isophoron di-isocyanate and 1000 parts of a polyoxyal alkylene polyether with a molecular weight of 12000 will be cast between a glass and a polycarbonate sheet. Herewith, said polyoxyal alkylene polyether has been started on sorbite and it consists of 87 % oxypropylene units, and of 13 % oxyethylene units. During a catalyzing process with 0.5 % tin-II-octate, the mixture cures within 2 hours at room temperature.

Identification number:	100
Shore-A hardness:	29
Di-isocyanate content:	5.2 %

Example 5

Following the method that has been stated in example 1, a mixture consisting of 167 parts isophoron di-isocyanate and 1000 parts of a propylene oxide polyether with a molecular weight of 2000 will be cast between a glass and a polycarbonate sheet. Herewith, said propylene oxide polyether has been started on glycerin. The content of tin-II-octate ranges at 0.2 %. The intermediate layer was cured after a resting period of eight hours at room temperature.

Identification number:	100
Shore-A hardness:	43
Di-isocyanate content:	6.1 %

Example 6

Following the method that has been stated in example 1, a mixture consisting of 8.4 parts hexamethylene di-isocyanate and 100 parts of a propylene oxide polyether with a molecular weight of 3000 will be cast in between two glass sheets. The content of tin-II-octate ranges at 0.2 %. Herewith, said propylene oxide polyether has been started on tri-methyl propane. After being allowed to rest for two hours at room temperature, the casting mass was cured into a clear, colorless intermediate layer.

Identification number:	100
Shore-A hardness:	42
Di-isocyanate content:	7.7 %

Patent claims

- 1) A laminated compound window glass sheet that is constructed of at least two glass and/or plastic material sheets, and that possesses a polyurethane intermediate layer that can be cast and that cures at room temperature, characterized in such a way that the intermediate layer that consists of polyurethane is composed of the reaction products of
  - a) an aliphatic or cyclo aliphatic di-isocyanate, and
  - b) a oxypropylene polyether that possesses a molecular weight of 2000 to 14000 and that also possesses 3 to 8 OH groups that also can contain, if so required, up to 30 mol % of oxyethylene units,and with which the NCO / OH relation is 0.8 to 1.3, and with which tin compounds are utilized as catalysts beside the common additives.
- 2) A laminated compound window glass sheet according to claim 1, characterized in such a way that the cyclo aliphatic di-isocyanate consists of isophoron di-isocyanate.



- 3) A laminated compound window glass sheet according to claim 1, characterized in such a way that the aliphatic di-isocyanate consists of hexamethylene di-isocyanate.
- 4) A laminated compound window glass sheet according to claim 1, characterized in such a way that the creation of the intermediate polyurethane layer occurs by means of catalysis with the support of tin organic compounds.
- 5) A laminated compound window glass sheet according to claim 1, characterized in such a way that polycarbonate sheets are utilized as being the plastic window glass sheets.

Translated by:  
Dietmar Schlei  
(715) 386-5779  
(651) 736-2057

19



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

**0 083 017**  
**A2**

12

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 82111534.2

51

Int. Cl.<sup>3</sup>: **B 32 B 17/10**  
**C 03 C 27/12, C 09 J 3/16**  
**C 08 G 18/48**

22

Anmeldetag: 13.12.82

30

Priorität: 24.12.81 DE 3151375

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
06.07.83 Patentblatt 83/27

84

Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE FR GB IT

71

Anmelder: **BAYER AG**  
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

72

Erfinder: **Wegner, Christian, Dr.**  
Roggendorfstrasse 65  
D-5000 Köln 80(DE)

54

Verbundscheiben mit Polyurethan-Zwischenschicht.

57

Die Erfindung betrifft Verbundscheiben aus mindestens zwei Glas- und/oder Kunststoffscheiben, die durch eine Zwischenschicht aus einem selbsthärtenden, zinnkatalysierten Zweikomponenten-Polyurethangießharz auf der Basis mindestens trifunktioneller Polyoxyalkylenpolyether und (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten verbunden sind.

EP 0 083 017 A2

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

OER/bc/c

Patente, Marken und Lizenzen

Verbundscheiben mit Polyurethan-Zwischenschicht

Die Erfindung betrifft Verbundscheiben aus mindestens zwei Glas- und/oder Kunststoffscheiben, die durch eine Zwischenschicht aus einem selbsthärtenden, zinnkatalysierten Zweikomponenten-Polyurethangießharz auf der Basis mindestens trifunktioneller Polyoxyalkylenpolyether und (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten verbunden sind.

Ein geeignetes Verfahren zum Aufbau von Verbund-sicherheitsscheiben, insbesondere von einbruchshemmenden und schalldämmenden Scheiben, besteht darin, daß zwischen zwei Scheiben eine Masse gegossen wird, die anschließend, gegebenenfalls durch thermische Einwirkung, gehärtet wird. Gut geeignet für diesen Zweck sind Polyurethansysteme, welche aus lichtechten Di- und Polyisocyanaten und klaren, farblosen OH- und/oder NH-Komponenten aufgebaut sind.

Für den praktischen Einsatz solcher Systeme sind folgende Punkte wesentlich:

- niedrigviskose, nicht-kristallisierende Ausgangskomponenten,
- Aushärtung bei Temperaturen bis zu max. 50°C, bevorzugt bei Raumtemperatur,
- 5 - Beendigung des Aushärtevorgangs innerhalb möglichst geringer Zeit, bevorzugt in weniger als 12 Stunden,
- gute mechanische Eigenschaften der ausgehärteten Zwischenschicht über einen großen Temperaturbereich, wie z.B. Verbundhaftung, Elastizität und Festigkeit
- 10 bei mechanischer Beanspruchung, wie z.B. starken Schlägen,
- einfacher Aufbau der Gießmischung, d.h. die Gießmischung sollte neben dem Katalysator aus möglichst wenig, bevorzugt nur aus zwei Einzelkomponenten,
- 15 bestehen;
- möglichst geringer Anteil der teuren Isocyanatkomponente in der Mischung.

Verbundglasscheiben aus gießfähigen Polyurethansystemen sind zwar beschrieben, haben bislang jedoch keinen breiten Eingang in die Praxis gefunden, da diese Systeme

20 nicht in allen Punkten den Anforderungen entsprechen.

Der Stand der Technik auf diesem Gebiet wird durch die DE-A 3 032 211 und die US-PS 4 131 605 und 4 131 606 wiedergegeben. Die in der DE-A 3 032 211 beschriebenen

25 Polyurethanzusammensetzungen sind dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis von NCO- zu OH-Gruppen 0,2 bis 0,6 beträgt. Es sind somit niedrigviskose, aus nur zwei Einzelkomponenten unter Verwendung von wenig Isocyanat aufgebaute Gießmischungen herstellbar, nach Aushärtung

- weisen jedoch solche Zwischenschichten aufgrund der zwischen 0,2 und 0,6 liegenden Kennzahl schlechte mechanische Werte bezüglich Reiß- und Schlagfestigkeit und Elastizität auf. Dies ist darin begründet, daß es sich nach Aushärtung mehr um visko-elastische Substanzen mit gelartigen Eigenschaften denn um ein voll vernetztes Polyurethan handelt. Die Mischungen werden daher richtigerweise nicht als Polyurethane, sondern als "polyurethanhaltige Polyole" bezeichnet.
- 10 Voll vernetzte Polyurethane werden in der US-PS 4 131 605 beschrieben. Die dort beschriebenen Zwischenschichten weisen im allgemeinen gute mechanische Eigenschaften und eine befriedigende Verarbeitungsviskosität auf, die Mischungen jedoch bestehen neben dem Katalysator
- 15 immer noch aus drei Einzelkomponenten, nämlich dem Diisocyanat, einem Vernetzermolekül mit mindestens drei OH-Gruppen und einem linearen, unverzweigten, durch Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestelltem Polyetherdiol. Nachteilig ist weiterhin die rela-
- 20 tiv hohe benötigte Menge an Diisocyanat, die im Bereich von 25 bis 30 Gew.-% liegt und auch die relativ lange Aushärtungszeit. So nimmt eine vollständige Aushärtung bei Raumtemperatur ca. 14 Tage in Anspruch.
- 25 Die US-Patentschrift offenbart zwar nur aus zwei Einzelkomponenten bestehende Mischungen, nämlich Caprolactontriole und cycloaliphatische Diisocyanate, neben der hohen Viskosität der Polycaprolactontriole sind auch hier die hohen, teilweise über 30 % liegenden, Isocyanatanteile nachteilig.

Bei der Verwendung der in der US-PS 4 131 606 beschriebenen Polycaprolactontrirole werden außerdem hohe Vernetzungsdichten erreicht, so daß keine Zwischenschichten der notwendigen Elastizität und Weichheit erhalten werden. Es wird daher die zusätzliche Verwendung von Polycaprolactondiolen vorgeschlagen, was jedoch wiederum dazu führt, daß drei Einzelkomponenten einzusetzen sind, zumal auch in diesen Fällen der benötigte Isocyanatgehalt noch im Bereich von 30 Gew.-% liegt. Ebenfalls nachteilig bei diesen Systemen ist auch die lange, d.h. zweiwöchige Aushärtezeit, sowie ihre Kristallisations- und Tieftemperaturverhärtungs-Tendenz.

In einer noch nicht veröffentlichten Patentanmeldung P 3 135 672 sind für die Herstellung von Verbund-scheiben Systeme aus cycloaliphatischen Diisocyanaten und einem Gemisch aus einem di- und einem trifunktionellen Polyether vorgeschlagen worden. Die Gemische zeichnen sich durch sehr niedrige Verarbeitungsviskositäten aus, weisen aber auch den Nachteil auf, daß sie aus drei Einzelkomponenten bestehen. Nachteilig ist ferner bei solchen Systemen, daß sie, wenn Zwischenschichten einer Shore-A-Härte von  $> 30$  innerhalb weniger Stunden bei Raumtemperatur erhalten werden sollen, aufgrund der erforderlichen hohen Katalysatorkonzentration und der niedrigen Ausgangsviskosität zur Schlierenbildung neigen.

Es würde daher einen technischen Fortschritt bedeuten, wenn es gelänge, ein Polyurethansystem zu finden, welches folgende Vorteile in sich vereinigte:

- bestehend aus nur zwei Einzelkomponenten,
  - zur vollständigen Vernetzung benötigte Menge an Diisocyanat  $< 20$ , bevorzugt  $< 15$  Gew.-%,
  - niedrige Verarbeitungsviskosität,
  - 5 - erreichbare Shore-A-Härten  $\leq 60$  bei gleichzeitigen guten mechanischen Eigenschaften über einen großen Temperaturbereich,
  - schnelle schlierenfreie Härtbarkeit bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden.
- 10 Es wurde nun gefunden, daß alle Anforderungen an eine gießbare Polyurethanzwischenschicht erfüllt werden können, wenn Gemische verwendet werden, welche aus einem (cyclo)aliphatischen Diisocyanat und einem aus vorwiegend Oxypropylen-Einheiten aufgebauten Polyether
- 15 mit mindestens drei OH-Gruppen eines Molekulargewichts zwischen 2000 und 14 000 bestehen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind also aus mindestens zwei Glas- und/oder Kunststoffscheiben aufgebaute Verbundscheiben mit einer vergießbaren

20 und bei Raumtemperatur härtbaren Polyurethanzwischenschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanzwischenschicht aus dem Reaktionsprodukt aus

- a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanat und
- 25 b) einem im wesentlichen aus Oxypropylen-Einheiten aufgebauten Polyoxyalkylenether eines Molekulargewichts von 2000 bis 14 000 mit 3 bis 8 Hydroxylgruppen/Molekül, welche gegebenenfalls bis zu 30 Gew.-% Oxyethylen-Einheiten enthalten kann,

wobei das NCO/OH-Verhältnis 0,8 bis 1,3 beträgt und Zinnverbindungen als Katalysatoren verwendet werden, besteht.

5 Der Einsatz der polyurethanbildenden Mischung zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundscheiben kann nach der one-shot-Methode durch Vermischen der Einzelkomponenten, anschließendem Vergießen und Aushärten erfolgen. Möglich ist es auch, das (cyclo)aliphatische Diisocyanat a) mit unterschüssigen Mengen des Polyethers b) in ein NCO-gruppenhaltiges Prepolymeres umzuwandeln und dieses dann mit dem Polyether b) zu versetzen.

15 Als (cyclo)aliphatische Diisocyanate werden Isophorondiisocyanat (IPDI), Hexamethylen-diisocyanat, Trimethylhexamethylen-diisocyanat, die Dicyclohexylmethandiisocyanate als 4,4'- und/oder 2,2'-Isomere oder ihre Isomerengemische bzw. Konformeringemische (Stereoisomerengemische) bevorzugt eingesetzt, besonders bevorzugt sind das Isophorondiisocyanat und das Hexamethylen-diisocyanat. Weiterhin sind auch Mono- bis Tetra-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl-Derivate der Dicyclohexylmethandiisocyanate verwendbar, z.B. das 3,3'-Dimethyl-dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, ferner Lysin-alkylester-diisocyanat, 3(4), 8(9)-Diisocyanatomethyl-tricyclo [5,2,1,0<sup>2,6</sup>,7]-decan und 1-Isocyanato-2-isocyanatomethyl-3,3,5 (und/oder 3,5,5)-trimethylcyclopentan.

Es können auch in geringen Mengen (bis 10 Mol %) an aliphatischen Triisocyanaten mit verwendet werden, z.B. das Biurettriisocyanat des Hexamethylen-diisocyanats oder des Isophorondiisocyanates oder Triisocyanate wie 1,8-Diisocyanato-4-isocyanatomethyl-octan, doch ist diese Ausführ-



rungsform weniger bevorzugt.

- Die Polyether b) sind Polyoxyalkylen-Polyether (Propylen-oxid-polyether) eines Molekulargewichtsbereiches von 2000 bis 14 000, bevorzugt im Molekulargewichtsbereich 3000
- 5 bis 14 000, mit 3 bis 8 OH-Gruppen pro Molekül. Beispiele für Komponente b) sind auf Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit oder Zuckern oder auf Diaminen gestartete Polyether des genannten Molekulargewichtsbereichs, wobei als Alkylenoxide vorzugsweise Propylenoxid, gegebenenfalls mit bis zu 30 Gew.-% Ethylenoxid eingesetzt werden.
- 10 Bei den Oxypropylenpolyethern b) kommen auch solche in Frage, bei denen in statistischer oder segmentartiger Anordnung bis zu 30 %, bevorzugt bis zu 15 %, der Oxypropylen-Einheiten ( $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{O}-$ Einheiten) durch Oxyethylen-
- $\text{CH}_3$
- 15 einheiten ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ Einheiten) ersetzt sind.

- Die Härte der Gießsysteme kann in einfacher Weise u.a. durch die Wahl des Molekulargewichtsbereichs der Polyether b) eingestellt werden. Bei Molekulargewichten im Bereich von 2000 bis 6000 sind etwa trifunktionelle
- 20 Ether b) bevorzugt. Polyether mit Funktionalitäten deutlich oberhalb von 3 werden bevorzugt in einem Molekulargewichtsbereich von 6000 bis 14 000 eingesetzt.

Das NCO/OH-Verhältnis a):b) beträgt etwa 0,8:1 bis 1,3:1, vorzugsweise 0,9:1 bis 1,2:1.

- 25 Die zu einer vollständigen Vernetzung der vorzugsweise verwendeten, höhermolekularen und mindestens trifunktionellen Polyether (Molekulargewichte  $\geq 3000$ , Funktionalitäten  $\geq 3$ ) notwendige Menge an Diisocyanat a) liegt dann unter 20 Gew.-%, meistens sogar unter 15 Gew.-%.

Als Katalysatoren werden zinnorganische Katalysatoren wie Zinn-II-dialkanoate wie z.B. Zinn-II-diacetat oder Zinn-II-octoat und/oder Dialkyl-Zinn-IV-dilaurat eingesetzt. Diese Katalysatoren sollen so dosiert werden, daß eine Topfzeit von mindestens einer Stunde bei Temperaturen von 25 bis 50°C möglich ist, wenn man Topf-Gieß-Systeme verwendet, wo die Scheiben von Hand aus einem vorgegebenen Vorrat der Mischung gegossen werden. Man verwendet etwa 0,05 bis 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% an zinnorganischen Katalysatoren. Für Handgießsysteme werden dabei vorzugsweise weniger aktivierte Systeme mit 0,005 bis 0,25 Gew.-% zinnorganischen Katalysatoren eingesetzt, während man bei Maschinengießsystemen mit maschineller Dosierung der Einzelkomponenten höherkatalysierte, schneller reagierende Systeme mit gegebenenfalls sehr kurzer Topfzeit verwendet. Hierzu werden in etwa 0,01 bis 1,0 Gew.-% an zinnorganischen Katalysatoren verwendet. Ein besonders bevorzugter Katalysator ist Zinn-II-octoat.

Die Shore-A-Härten der Polyurethanzwischenschichten bewegen sich in Bereichen von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 45, wobei Polyether mit höherem Molekulargewicht im allgemeinen weichere Zwischenschichten ergeben als mit niederem.

Bevorzugte transparente Materialien für den Aufbau der Verbundscheiben sind Silikatgläser und glasartige Kunststoffmaterialien, wobei Scheiben aus Polycarbonat und Polymethacrylat besonders bevorzugt sind.

Glas- und Kunstglasscheiben sind in beliebiger Anzahl und in beliebiger Form und in beliebiger Kombination einsetzbar. Es sind Kombinationen aus Glas/Glas, aus Glas/Polycarbonat, Polycarbonat/Polymethacrylat und Polycarbonat/Polycarbonat möglich. Auch Verbundscheiben mit drei und mehr, gegebenenfalls unterschiedlichen transparenten Schichten sind zu verwirklichen.

Wenngleich unter den erfindungsgemäßen Verbundscheiben solche bevorzugt sind, deren Zwischenschichten alle vorteilhaften Eigenschaften in sich vereinigen, nämlich gute mechanische Eigenschaften in Kombination mit niedrigem Isocyanatgehalt in einer nur aus zwei Komponenten bestehenden Mischung, so ist es dennoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, neben den Katalysatoren zusätzliche Substanzen einzuarbeiten. So können beispielsweise auch Mischungen aus Polyethern einer Funktionalität von 3 bis 8 in einem Molekulargewichtsbereich von 2000 bis 14 000 verwendet werden. Möglich ist auch der Zusatz von weiteren nieder- und oder hochmolekularen, mindestens zwei OH- oder NH-Gruppen aufweisenden Substanzen wie z.B. Polyethern, Polyestern, Polycarbonaten, UV- und IR-Absorbern, phenolische Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Stabilisatoren oder auch lösliche Farbstoffe, bzw. Pigmente, was vorzugsweise als Zumischung zur Komponente b) (in untergeordneten Mengen) erfolgt.

Die folgenden Beispiele geben jedoch nur bevorzugte Ausführungsformen wieder, ohne dadurch die Erfindung einzuschränken.

## Ausführungsbeispiele

### Beispiel 1

5 Zwischen zwei Silikatglasscheiben, welche an drei Seiten abgedichtet sind, werden mittels einer Zweikomponenten-Dosiermaschine 111 Teile Isophorondiisocyanat und 1000 Teile eines auf Trimethylolpropan gestarteten Propylenoxidpolyethers eines Molekulargewichts von 3000, welcher 0,3 % Zinn-II-octoat enthält, dosiert. Nach einstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur war 10 die Gießmasse zu einer klaren, farblosen Zwischenschicht ausgehärtet.

Kennzahl: 100

Shore-A-Härte: 38

Diisocyanatanteil: 10,0 Gew.-%

15 Dieselbe Zwischenschicht kann auch nach der Prepolymethode erhalten werden. Hierzu werden zunächst 45 Teile Isophorondiisocyanat mit 45 Teilen des Polyethers zu einem NCO-gruppenhaltigen Prepolymeren umgesetzt. Ein Teil dieses Prepolymeren wird dann mit 20 vier Teilen des Polyethers zu einer Zwischenschicht vergossen und gehärtet.

### Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch anstelle von 111 Teilen 128 Teile an Isophorondiisocyanat ein. 25

Le A 21 504

Kennzahl: 115

Shore-A-Härte: 41

Diisocyanatanteil: 11,3 Gew.-%

### Beispiel 3

- 5 Gemäß der in Beispiel 1 angegebenen Methode wird ein  
Gemisch aus 111 Teilen Isophorondiisocyanat und 2000  
Teilen eines auf Trimethylolpropan gestarteten, zu  
82 % aus Oxypropylen- und zu 18 % aus Oxyethylen-Ein-  
heiten aufgebauten Polyoxyalkylen-Polyethers eines  
10 Molekulargewichts von 6000, katalysiert mit 0,2 %  
Zinn-II-octoat gegossen. Die Aushärtung der Zwischen-  
schicht bei Raumtemperatur war nach 2 Stunden beendet.

Kennzahl: 100

Shore-A-Härte: 11

- 15 Diisocyanatanteil: 6,1 %

### Beispiel 4

- Entsprechend der in Beispiel 1 dargestellten Methode  
wird zwischen einer Glas- und einer Polycarbonatschei-  
be ein Gemisch aus 55 Teilen Isophorondiisocyanat und  
20 1000 Teilen eines auf Sorbit gestarteten, zu 87 % aus  
Oxypropylen- und zu 13 % aus Oxyethylen-Einheiten auf-  
gebauten Polyoxyalkylen-Polyethers vom Molekularge-  
wicht 12 000 vergossen. Bei Katalyse mit 0,5 % Zinn-  
II-octoat härtet die Mischung bei Raumtemperatur  
25 innerhalb von 2 Stunden aus.

Le A 21 504

Kennzahl: 100

Shore-A-Härte: 29

Diisocyanatanteil: 5,2 %

#### Beispiel 5

- 5 Entsprechend der in Beispiel 1 dargestellten Methode wird zwischen zwei Polycarbonatscheiben ein Gemisch aus 167 Teilen Isophorondiisocyanat und 1000 Teilen eines auf Glycerin gestarteten Propylenoxidpolyethers  
10 eines Molekulargewichts von 2000 vergossen. Der Gehalt an Zinn-II-octoat beträgt 0,2 %. Nach achtstündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur war die Zwischenschicht ausgehärtet.

Kennzahl: 100

Shore-A-Härte: 43

- 15 Diisocyanatanteil: 6,1 %

#### Beispiel 6

- Entsprechend der in Beispiel 1 dargestellten Methode wird zwischen zwei Glasscheiben ein Gemisch aus 8,4  
20 Teilen Hexamethylen-diisocyanat und 100 Teilen eines auf Trimethylpropan gestarteten Propylenoxidpolyethers eines Molekulargewichts von 3000, welches 0,2 % Zinn-II-octoat enthält, dosiert. Nach zweistündigem Stehenlassen bei Raumtemperatur war die Gießmasse zu einer klaren, farblosen Zwischenschicht ausgehärtet.

- 25 Kennzahl: 100

Shore-A-Härte: 42

Diisocyanatanteil: 7,7 %

Le A 21 504

Patentansprüche

- 1) Aus mindestens zwei Glas- und/oder Kunststoff-  
scheiben aufgebaute Verbundscheiben mit einer  
vergießbaren und bei Raumtemperatur aushärtba-  
ren Polyurethan-Zwischenschicht, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Polyurethan-Zwischenschicht aus  
den Reaktionsprodukten von
- a) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen  
Diisocyanat und
- b) einem Oxypropylenpolyether eines Molekularge-  
wichtes von 2000 bis 14 000 mit 3 bis 8 OH-  
Gruppen, welcher gegebenenfalls bis zu 30  
Mol-% Oxyethylen-Einheiten enthalten kann,
- wobei das NCO/OH-Verhältnis 0,8 bis 1,3 beträgt  
und Zinn-Verbindungen als Katalysatoren neben  
gegebenenfalls üblichen Zusatzstoffen verwendet  
werden, besteht.
- 2) Verbundscheiben nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das (cyclo)aliphatische Diisocyanat  
Isophorondiisocyanat ist.
- 3) Verbundscheiben nach Anspruch 1, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das aliphatische Diisocyanat Hexa-  
methylendiisocyanat ist.
- 4) Verbundscheiben nach Anspruch 1, dadurch gekenn-

zeichnet, daß die Bildung der Polyurethan-Zwischenschicht durch Katalyse mittels zinnorganischer Verbindungen erfolgt.

- 5) 5) Verbundscheiben nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoffscheiben Polycarbonatscheiben eingesetzt werden.